

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年10月 2日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-289860

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-289860 ]

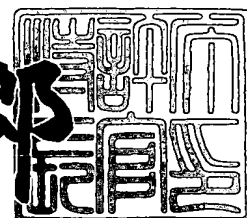
出 願 人  
Applicant(s):

沖電気工業株式会社  
宮崎沖電気株式会社

2002年12月24日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2002-3101906

【書類名】 特許願

【整理番号】 OH003759

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/316

【発明者】

    【住所又は居所】 宮崎県宮崎郡清武町大字木原 7 2 7 番地 宮崎沖電気株式会社内

    【氏名】 宮野 淳一

【発明者】

    【住所又は居所】 宮崎県宮崎郡清武町大字木原 7 2 7 番地 宮崎沖電気株式会社内

    【氏名】 歳川 清彦

【発明者】

    【住所又は居所】 宮崎県宮崎郡清武町大字木原 7 2 7 番地 宮崎沖電気株式会社内

    【氏名】 本山 理一

【特許出願人】

    【識別番号】 000000295

    【氏名又は名称】 沖電気工業株式会社

【特許出願人】

    【識別番号】 390008855

    【氏名又は名称】 宮崎沖電気株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100085419

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大垣 孝

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 012715

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001068

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 保護膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 真空紫外光発生部と、基板を支持する支持台が設けられた反応室と、該反応室と前記真空紫外光発生部とを隔てる窓とを有する真空紫外光 CVD (Chemical Vapor Deposition) 装置を用いて保護膜を製造するにあたり、

前記支持台に設けられた保温部によって前記基板の温度を低温に保温しながら

前記反応室内に、ガス供給部から有機系材料ガスを供給するとともに、前記窓を介して前記真空紫外光発生部から真空紫外光を照射すること  
を特徴とする保護膜の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の保護膜の製造方法において、

前記保温部による保温を、前記基板の温度が 25℃ (室温) ~ 100℃ の低温となるように行うこと

を特徴とする保護膜の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 もしくは 2 に記載の保護膜の製造方法において、

前記有機系材料ガスとして、Si-N 結合を有する有機シラザンガスを用いること

を特徴とする保護膜の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の保護膜の製造方法において、

前記保護膜の窒素 (N) 含有率を増加させるための添加ガス、もしくは前記有機系材料ガスの前記反応室内における分圧等の調整に用いるための調整ガスを、前記有機系材料ガスに添加して、前記ガス供給部から供給すること  
を特徴とする保護膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、防湿性能を有する保護膜の製造に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路の製造において、 $\text{SiO}_2$ 等によって構成される絶縁膜や、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ などの窒化膜によって構成される保護膜の成膜は、一般に、プラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法 (例えば、特許文献1参照。) もしくはLP (Low Pressure) CVD法などの熱CVD法によって行われる。例えば、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ によって構成される窒化膜は、原料ガスとしてジクロロシラン及びアンモニアガスを用いて、 $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  という高温の反応温度で行われるLPCVD法によって成膜される。

【0003】

【特許文献1】

特開平11-214670号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

プラズマCVD法もしくは熱CVD法によって保護膜や絶縁膜を成膜させると、半導体集積回路にダメージを与える。このダメージは、例えば、熱CVD法における高温の反応温度によって生じる拡散層の広がりや、プラズマCVD法におけるプラズマ中の帯電粒子によって、半導体素子が受けるダメージである。

【0005】

半導体集積回路が微細化されると、例えば、この集積回路に形成されたMOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) の構成は、ゲート長が短くなり、かつチャネル等の拡散層は、深さが浅くなるとともに幅も狭くなる。よって、上述したダメージは、微細化された半導体集積回路では、ますます、解決しなければならない重要な課題となる。

【0006】

この発明は、以上のような問題点に鑑み成されたものであり、従って、この発明の目的は、プラズマCVD法によるダメージを素子に与えず、保護膜を低温で

製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上述した目的を達成するため、この発明によれば、真空紫外光発生部と、基板を支持する支持台が設けられた反応室と、この反応室と真空紫外光発生部とを隔てる窓とを有する真空紫外光CVD装置において保護膜の成膜を行う。この保護膜の成膜にあたり、真空紫外光CVD装置では、支持台に設けられた保温部によって基板の温度を低温に保温しながら、反応室内に、ガス供給部から有機系材料ガスを供給するとともに、窓を介して真空紫外光発生部から真空紫外光を照射する。

【0008】

前述した基板の温度は、反応温度とみなすことができる。従って、この発明の保護膜の製造方法によれば、低温の反応温度で真空紫外光CVD法を行うことによって、プラズマ中の帯電粒子、もしくは高温の反応温度による、既に説明したようなダメージを素子に与えず、保護膜を成膜させることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、図を参照して、この発明の実施の形態について説明する。尚、以下の説明に用いる各図は、この発明を理解できる程度に概略的に示してあるに過ぎず、従って、この発明が図示例のみに限定されるものでないことは理解されたい。

【0010】

【第1の実施の形態】

この発明の第1の実施の形態について、図1を参照して説明する。図1は、この第1の実施の形態で用いられる真空紫外光CVD装置100の構成を示す断面図である。

【0011】

図1に示す真空紫外光CVD装置100は、真空紫外光発生部102と、反応室106と、この反応室106と真空紫外光発生部102とを隔てる窓104とを具備している。

## 【0012】

反応室106内には、基板116を支持する支持台114が設けられている。また、反応室106の内部及び外部のいずれか一方に、当該反応室106に材料ガスを供給するためのガス供給部112が設けられている。そして、支持台114には、後述する反応室106内の反応中に、基板116の温度を一定に保つための保温部118が設けられている。ガス供給部112からの材料ガスの供給、及び保温部118の具体的な構成及び動作の一例について詳細は後述する。

## 【0013】

また、真空紫外光発生部102は、複数のエキシマランプ108を具えている。エキシマランプ108で用いられる発光ガスは、反応室106に供給される材料ガスの種類に応じて選択されるのが好ましい。材料ガスを構成する化合物が有する複数の結合のそれぞれの結合エネルギーは、材料ガスの種類に応じて異なる。よって、エキシマランプ108から照射される光のフォトンエネルギーが、好ましくは、前述した化合物が有する複数の結合のそれぞれの結合エネルギーと同等か、それより大きくなるように、発光ガスは選択される。

## 【0014】

また、窓104は、真空紫外光発生部102からの真空紫外光の主波長の光を透過させるように構成される。そして、窓104にはヒータ110を設置し、後述する反応室106での反応中に、ヒータ110によって窓104を所定の温度に保温する。このように窓104を保温すると、後述する反応室106での反応の反応速度は、この窓104付近で著しく遅くなる。すなわち、窓104を保温すると、この窓104付近での、後述する反応室106での反応は起こりにくくなり、この反応によって生成する膜が窓104に堆積することによる窓104の曇りを防止することができる。

## 【0015】

図1に示す構成例では、真空紫外光発生部102側の窓104の上面上に、すなわち反応室106の外側の窓104面上に、リング状の形状を有するヒータ110が設置されている構成を示してある。しかし、この第1の実施の形態で用いられるヒータ110の設置方法、もしくは形状は図1に示す構成例に限定されな

い。

#### 【0016】

次に、上述したような構成を有する真空紫外光CVD装置100において、基板116に対して行われる、この第1の実施の形態の保護膜の製造方法の一例について説明する。

#### 【0017】

基板116は、アルミニウム(A1)配線パターンを有し、この配線パターン上に、ボロンとリンをドーピングした酸化膜(シリケート・ガラス)であるBPSGが膜厚5000Åで成膜されている。

#### 【0018】

一般に、Si(シリコン)及びN(窒素)を含有する膜を保護膜とした場合、この保護膜は防湿性能を有する。この第1の実施の形態によれば、前述したような保護膜を成膜するため、真空紫外光CVD装置100に供給される材料ガスとして、Si-N結合を有する有機系材料ガスである有機シラザンガスを用いる。ここでは、特に、有機シラザンガスである、ビスターシャルブチルアミノシラン(Bis(tert-butylamino)silane、以下BTBASと略す)(商品名同じ(大同エアプロダクツエレクトロニクス株式会社製))を材料ガスとする。

#### 【0019】

尚、他の有機シラザンガスとして、テトラメチルジシラザン(Tetramethyldisilazane)( $\text{Si}_2\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}$ )、ヘキサメチルシクロトリシラザン(Hexamethylcyclotrisilazane)( $\text{Si}_3\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_3$ )、ヘプタメチルジシラザン(Heptamethyldisilazane)( $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{NSi}_2$ )、トリスジメチルアミノシラン(Tris(dimethylamino)silane)( $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Si}$ )より選択された一種の化合物を用いるのが好ましい。

#### 【0020】

BTBASは、予め、ほぼ真空状態に減圧されている反応室106内に、ガス供給部112から供給される。ここでは、25℃で蒸気圧70mTorrのBT



BASの蒸気を、ガス供給部112から供給する。尚、例えばペーパライザーで気化されたBTBASが、ガス供給部112から反応室106へ供給される場合があってもよい。

#### 【0021】

この実施の形態では、真空紫外光CVD装置100において、保護膜の成膜を行う際、反応室106にBTBASが供給されている状態で、真空紫外光発生部102から窓104を介して反応室106に真空紫外光を照射する。

#### 【0022】

ここで、真空紫外光発生部102のエキシマランプ108を、発光ガスとしてキセノン(Xe)を用いた、キセノン(Xe)エキシマランプによって構成する。材料ガスであるBTBASが有する複数の結合エネルギーの理論値は、Si-N結合が5.0 eV、C-H結合が4.3 eV、C-C結合が3.6 eV、Si-H結合が3.0 eV、N-H結合が4.0 eV、C-N結合が3.7 eVである。これに対し、キセノン(Xe)エキシマランプ108によって構成された真空紫外光発生部102からの真空紫外光は、主波長が172 nm、及び光子エネルギーが7.2 eVとなる。また、窓104は厚さ20 mmの合成石英窓とし、真空紫外光発生部102からの主波長172 nmの光を透過させる。さらに窓104を、既に説明したように設置されたヒータ110によって90℃に保温してある。

#### 【0023】

よって、主波長172 nm及び光子エネルギーが7.2 eVの真空紫外光が、真空紫外光発生部102から窓104を介して反応室106に照射されると、反応室106に供給されたBTBASは分解すると推測される。BTBASが分解されると化学的に活性な励起活性種が生成し、この励起活性種による気相反応が誘起される。この反応では、BTBASの分解により、このBTBASのSi-N結合は切断されると推測される。その結果、基板116上にはSi(シリコン)及びN(窒素)を含有する保護膜が成膜される。すなわち、反応室106において行われる反応は、Si-N結合を有するBTBASの分解により、Si(シリコン)及びN(窒素)を含有する保護膜を成膜するための反応となる。

## 【0024】

ここで、キセノンエキシマランプ108として、保護膜の生成速度を大きくするため、窓104直下における放射照度が $40\text{ mW/cm}^2$ となる、高出力のランプが使用される。尚、放射照度の測定は、照度計（商品名：UIT-150/VUVS-172（ウシオ電機株式会社製））によって行われる。また、窓104の反応室106側の表面と基板116上面との距離 $d$ は25mmとする。放射照度が小さくなる、もしくは窓104と基板116との間の距離 $d$ が大きくなると、BTBASの分解効率が悪くなるため、これらの値を上述したように調整している。

## 【0025】

また、図1に示すように保温部118は、支持台114の内部に不凍液を循環させる構成を有するチラーとしてある。このような構成を有するチラー118が支持台114の内部に設けられることによって、支持台114が一定の温度に保温される結果、基板116も一定の温度に保温される。尚、この第1の実施の形態では、基板116の温度は、常温（25℃）に保たれる。この第1の実施の形態では、保温部118は、チラーを用いて構成される場合に限られず、所定の手段を用いて構成することができる。

## 【0026】

ところで、真空紫外光発生部102からの光の照射時間を生成時間とすると、生成時間5分間で、反応室106内の反応圧力100mTorrで反応を行ったところ、基板116上に5000Åの厚さの保護膜が成膜された。

## 【0027】

保護膜が成膜された状態の基板116をサンプルとして用い、フーリエ変換赤外分光器（以下、FT-IRと称す）（ここでは、商品名：IR-EPOCH（ニューリーインスツルメンツ株式会社製）を用いる）において、この基板116上に成膜された保護膜の構造について調べた。図4には、このFT-IRの測定の結果得られた第1スペクトル401を、波数（ $\text{cm}^{-1}$ ）を横軸にとり、縦軸に吸光度（任意単位）をとって示してある。第1スペクトル401は、 $3200\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ にブロードな吸収である吸収特性 $A_1$ 、 $2800\text{ cm}^{-1} \sim$

$3200\text{ cm}^{-1}$ 付近に鋭い吸収である吸収特性 $A_2$ 、 $1200\text{ cm}^{-1}\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 間にみられる2つのピークのうち $1200\text{ cm}^{-1}$ 側に位置するピークである吸収特性 $A_3$ の、3つの特徴的な吸収特性を有する。吸収特性 $A_1$ は保護膜中に $\text{Si}-\text{NH}$ 結合が存在することを示し、また吸収特性 $A_2$ は保護膜中に存在するメチル基( $\text{CH}_3$ )に基づく吸収であり、さらに、吸収特性 $A_3$ は、保護膜中に $\text{Si}-\text{C}$ 結合が存在することを示している。よって、図4に示す第1スペクトル401より、基板116上に成膜された保護膜は、 $\text{Si}-\text{NH}$ 結合による防湿性能を有することが推定される。さらに、この保護膜はメチル基( $\text{CH}_3$ )を有することから、超撥水膜としての機能を有することも期待できる。

## 【0028】

次に、上述したような構成を有する保護膜に対して、JIS規格番号JIS-Z-8115に定められている手順により、プレッシャークッカーテスト(PCT)を $130^\circ\text{C}$ 、湿度85%、 $2.5\times 10^5\text{ Pa}$ の条件下で100時間行って、防湿性能を調べた。尚、比較例として、基板116に予め成膜されているBP SG膜上にTMS(テトラメチルシラン)( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )を成膜させたサンプルに対しても、前述した条件で、前述した手順と同様の手順によりPCTを行った。

## 【0029】

基板116のBP SG膜上に積層された膜の防湿性能が低いと、この膜を透過してBP SG膜に達した水によって、リン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )やホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )が生成する。その結果、これらリン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )やホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )によって、基板116のアルミニウム(Al)配線が腐蝕される。PCT終了後、保護膜を有する基板116(以下第1サンプルと称する)、及びTMS膜を有する基板116(以下、第2サンプルと称する)のそれぞれに対して、基板116のアルミニウム(Al)配線の腐蝕の状況を金属顕微鏡(商品名: VANOX AH MT3(オリンパス光学工業株式会社製))によって調べて、第1サンプルと第2サンプルとを比較し、第1サンプルにおける保護膜の防湿性能を評価した。

## 【0030】

図2(A)にPCT前の第1サンプルの金属顕微鏡での測定結果を、図2(B

）にPCT後の第1サンプルの金属顕微鏡での測定結果を、それぞれ示してある。尚、図2（A）と（B）は、第1サンプルの同じ位置での金属顕微鏡の測定結果であり、第1サンプル上面から、この第1サンプルに形成された複数のアルミニウム（A1）配線パターンのうち、ひとつのアルミニウム（A1）配線パターン201について金属顕微鏡で測定した結果を示してある。

#### 【0031】

また、図3（A）にPCT前の第2サンプルの金属顕微鏡での測定結果を、図3（B）にPCT後の第2サンプルの金属顕微鏡での測定結果を、それぞれ示してある。図3（A）及び（B）は、図2（A）及び（B）に示される、第1サンプルにおける金属顕微鏡の測定位置に対応する位置での、第2サンプルにおける金属顕微鏡の測定結果である。そして、図3（A）及び（B）は、図2（A）及び（B）と同様にして、第2サンプル上面から、この第2サンプルに形成された複数のアルミニウム（A1）配線パターンのうち、ひとつのアルミニウム（A1）配線パターン301について金属顕微鏡で測定した結果を示してある。

#### 【0032】

図2（A）または図3（A）に示すように、PCT前、黒と白のストライプを有し、白色数字が付与されているアルミニウム（A1）配線パターン201及び301が、第1及び第2サンプルの基板116上にそれぞれ形成されている。PCT後、これらアルミニウム（A1）配線パターン201及び301の状態を、図2（B）に示すアルミニウム（A1）配線パターン201と、図3（B）に示すアルミニウム（A1）配線パターン301とで比較すると、第2サンプルのアルミニウム（A1）配線パターン301のほうで白色であった部分が著しく黒っぽく変色している。この変色の度合いは、既に説明したようなリン酸（ $\text{H}_3\text{PO}_4$ ）やホウ酸（ $\text{H}_3\text{BO}_3$ ）によるアルミニウム（A1）配線パターンの腐蝕の度合いを示している。従って、図2（B）及び図3（B）より、PCT後、第1サンプルではアルミニウム（A1）配線パターン201はほとんど腐蝕されていないのに対し、第2サンプルではアルミニウム（A1）配線パターン301が腐蝕されてしまったことが分かる。すなわち、第1サンプルの保護膜は防湿性能に優れることが分かる。

## 【0033】

以上説明したように、この第1の実施の形態によれば、室温（25℃）という低温の反応温度で、真空紫外光CVD装置100において反応を行うことによって、プラズマ中の帯電粒子、もしくは高温の反応温度による、既に説明したようなダメージを素子に与えず、防湿性能に優れた保護膜を成膜させることができる。

## 【0034】

ここで、基板116の温度、すなわち反応室106における反応温度は、室温（25℃）に限定されない。参考文献（特開平13-274156号公報）には、この出願の発明者らが調べた、真空紫外光CVD装置における反応温度と成膜生成速度との関係が記載されている（参考文献中の11段落参照。）。この参考文献の記載によれば、成膜生成速度は反応温度が高温になるほど小さくなる。このことを考慮すれば、反応室106における反応温度は、室温（25℃）～100℃以下の温度範囲にすることができると推定される。この温度範囲では、上述した、真空紫外光CVD装置100における反応の反応速度に大きな影響を与えないと考えられるためである。

## 【0035】

尚、この第1の実施の形態では、反応室106には、所定の排気手段によって構成される排気部120が設けられている。そして、反応室106の排気は、排気部120によって行われる。

## 【0036】

## 〔第2の実施の形態〕

次に、この発明の第2の実施の形態について説明する。この第2の実施の形態によれば、第1の実施の形態で図1を参照して説明した真空紫外光CVD装置100に対し、添加ガスもしくは調整ガスが添加された材料ガスを供給して、この真空紫外光CVD装置100で反応を行わせる。よって、図1を参照して既に説明した真空紫外光CVD装置100の構成について重複する説明は省略する。

## 【0037】

ここで、この第2の実施の形態の保護膜の製造方法の一例として、第1の実施

の形態と同一のBTBASを材料ガスとする例について説明する。尚、以下に説明する保護膜の製造方法では、材料ガスと、基板116の構成及び真空紫外光CVD装置100の各構成は、第1の実施の形態において説明したBTBASを材料ガスとする保護膜の製造方法と、同一であるとする。よって、第1の実施の形態と同一の材料ガスと、基板116の構成及び真空紫外光CVD装置100の各構成について重複する説明は省略する。

## 【0038】

この第2の実施の形態では、材料ガスであるBTBASは、添加ガスもしくは調整ガスが添加されて、ガス供給部112から、予めほぼ真空状態に減圧された反応室106内に供給される。ここで、この第2の実施の形態における添加ガスとは、反応室106の反応によって基板116上に成膜される保護膜の窒素(N)含有率を増加させるためのガスであり、例えばアンモニア(NH<sub>3</sub>)等が添加ガスとして用いられる。また、調整ガスは、材料ガスに添加して反応室106へ供給することによって、この反応室106における、材料ガスの分圧の調整及び反応の促進等のために用いられるガスである。希ガスや窒素(N<sub>2</sub>)等のガスのうち、その目的に応じた所望のガスを、一種もしくは複数種選択して、調整ガスとして用いるのが望ましい。

## 【0039】

以下に説明するこの第2の実施の形態では、BTBASは、第1の実施の形態と同様、25℃で蒸気圧70mTorrの蒸気を用い、このBTBASに添加ガスとしてアンモニア(NH<sub>3</sub>)を流量 $3.38 \times 10^{-2} \text{ Pa (m}^3/\text{s)}$ で添加して、ガス供給部112から反応室106内に供給する。尚、第1の実施の形態と同様、ペーパライザー等の手段を用いて気化した材料ガスに、添加ガスを添加して供給する場合があってもよい。

## 【0040】

キセノン(Xe)エキシマランプ108によって構成される真空紫外光発生部102から、反応室106に照射される光は、既に説明したように、主波長が172nmで、光子エネルギーが7.2eVである。アンモニア(NH<sub>3</sub>)の有するN-H結合の結合エネルギーの理論値は4.0eVである。そして、真空

紫外光CVD装置100では、反応室106にBTBAS及びアンモニア( $\text{NH}_3$ )が供給された状態で、真空紫外光発生部102から真空紫外光を照射する。この真空紫外光により、既に説明したように、BTBASが分解されるほか、添加ガスであるアンモニア( $\text{NH}_3$ )のN-H結合も分解されると推測される。その結果、反応室106における、第1の実施の形態で説明した反応によって生成される保護膜中のN(窒素)含有率は増加すると推測される。

## 【0041】

尚、窓104は、既に説明したように、ヒータ110によって90℃に保温されている。また、放射照度、及び窓104と基板116との間の距離dは、第1の実施の形態と同様の条件とする。また、基板116の温度が室温(25℃)と成るように、この基板116の温度の調整は第1の実施の形態と同様の方法によって行う。

## 【0042】

この第2の実施の形態では、真空紫外光発生部102からの光の照射時間を生成時間とすると、生成時間5分間で、反応室106内の反応圧力200mTorrで反応を行ったところ、基板116上に5000Åの厚さの保護膜が成膜された。

## 【0043】

ここで、第1の実施の形態と同様にして、保護膜が成膜された状態の基板116をサンプルとして用い、FT-IR(ここでは、商品名:IR-EPOCH(ニューリーインスツルメンツ株式会社製)を用いる)において、この基板116上に成膜された保護膜の構造について調べた。図4には、このFT-IRの測定の結果得られた第2スペクトル403を、第1スペクトル401と並べて、この第1スペクトル401と同様にして示してある。第2スペクトル403は、第1スペクトル401と同様の吸収特性 $A_1$ 及び吸収特性 $A_2$ と、 $1200\text{ cm}^{-1} \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 間にみられる2つのピークのうち $1600\text{ cm}^{-1}$ 側に位置するピークである吸収特性 $A_4$ の、3つの特徴的な吸収特性を有する。吸収特性 $A_1$ 及び吸収特性 $A_2$ から、保護膜中にSi-NH結合及びメチル基( $\text{CH}_3$ )が存在することが分かる。また、吸収特性 $A_4$ からこの保護膜中にはアミノ基( $-\text{NH}_2$ )が存

在することも分かる。図4に示すように、第2スペクトル403は第1スペクトル401とほぼ同様の吸収特性を有しており、従って、第1の実施の形態で成膜した保護膜と、この第2の実施の形態で成膜した保護膜は同様の構成を有する保護膜であると推定される。従って、この第2の実施の形態で基板116上に成膜された保護膜も、Si-NH結合に基づく防湿性能を有するとともに、メチル基( $\text{CH}_3$ )に基づく超撥水膜としての機能を有することも期待できる。

## 【0044】

次に、第1の実施の形態と同様の手順によって、上述したような構成を有する保護膜に対して、PCTを第1の実施の形態と同一の条件下で100時間行って、防湿性能を調べた。尚、比較例として用いたサンプルは、第1の実施の形態で説明した第2サンプルと同一のサンプルであり、さらに、前述した保護膜の防湿性能の評価は、第1の実施の形態と同様の手順によって行った。その結果、この第2の実施の形態で、上述したような手順によって成膜された保護膜は、防湿性能に優れることを確認できた。

## 【0045】

従って、第2の実施の形態の保護膜の製造方法でも、第1の実施の形態と同様の効果が得ることが出来る。また、第2の実施の形態における反応温度は、第1の実施の形態で既に説明した点を鑑みれば、この第1の実施の形態と同様の温度範囲とすることができると推定される。

## 【0046】

尚、以上説明したこの第2の実施の形態では、材料ガスに添加ガスを添加する場合について説明したが、材料ガスに添加ガス及び調整ガスを添加させる場合があってもよい。

## 【0047】

## 〔変形例〕

この発明によれば、材料ガス及び反応条件等を調整することによって、保護膜のみならず、ONO積層膜(2つのシリコン酸化膜( $\text{SiO}_2$ 膜)に挟まれたシリコン窒化膜( $\text{SiN}$ 膜)の積層膜)及びスペーサ等の製造を行うことができる。



## 【0048】

また、この発明では、材料ガスとしてSi-O結合を有するシロキサン系ガスを用い、添加ガスとして、酸素( $O_2$ )もしくは酸化二窒素( $N_2O$ )等のガスを用いた場合は、酸化膜で構成される絶縁膜を製造することもできる。

## 【0049】

よって、以上説明したようなこの発明の変形例によれば、第1及び第2の実施の形態と同様、低温で窒化膜及び絶縁膜等を、プラズマ中の帯電粒子によるダメージを素子に与えることなく成膜させることができる。

## 【0050】

## 〔利用形態〕

この発明は、半導体集積回路の保護膜に限らず、高温プロセスが適用することができないディスプレイパネル等の保護膜の製造に用いることができる。このような、この発明の利用形態の一例を以下に説明する。

## 【0051】

一般に用いられている液晶ディスプレイ(LCD(Liquid Crystal display))や有機エレクトロルミネッセント(EL)素子は、ガラス基板等を用いて構成された封止基板を有する。よって、これらLCDや有機EL素子を用いて構成されたパネルは折り曲げることはできない。また、一般に用いられている有機エレクトロルミネッセント(EL)素子の耐熱温度は80℃である。

## 【0052】

従って、封止基板を、この発明によって製造された防湿性能を有する封止膜とすれば、軽量化及び薄膜化されたLCDや有機EL素子を提供することができる。また、このようなLCDや有機EL素子を用いて構成されたパネルは、折り曲げることも可能となる。すなわち、いわゆるフレキシビリティディスプレイとよばれるパネルの製造において、この発明を適用することができる。

## 【0053】

## 〔発明の効果〕

この発明の保護膜の製造方法によれば、低温の反応温度で真空紫外光CVD法

を行うことによって、プラズマ中の帯電粒子、もしくは高温の反応温度による、既に説明したようなダメージを素子に与えず、保護膜を成膜させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

この発明の実施の形態で用いる真空紫外光 C V D 装置の構成例を説明するための図である。

【図 2】

(A) が第 1 サンプルの P C T 前の金属顕微鏡による測定結果を示す図であり、(B) が第 1 サンプルの P C T 後の金属顕微鏡による測定結果を示す図である。

【図 3】

(A) が第 2 サンプルの P C T 前の金属顕微鏡による測定結果を示す図であり、(B) が第 2 サンプルの P C T 後の金属顕微鏡による測定結果を示す図である。

【図 4】

この発明の実施の形態で成膜された保護膜の吸光度スペクトルを示す図である。

【符号の説明】

1 0 0 : 真空紫外光 C V D 装置

1 0 2 : 真空紫外光発生部

1 0 4 : 窓

1 0 6 : 反応室

1 0 8 : エキシマランプ

1 1 0 : ヒータ

1 1 2 : ガス供給部

1 1 4 : 支持台

1 1 6 : 基板

1 1 8 : 保温部 (チラー)

1 2 0 : 排気部

2 0 1 : 第 1 サンプルのアルミニウム配線パターン

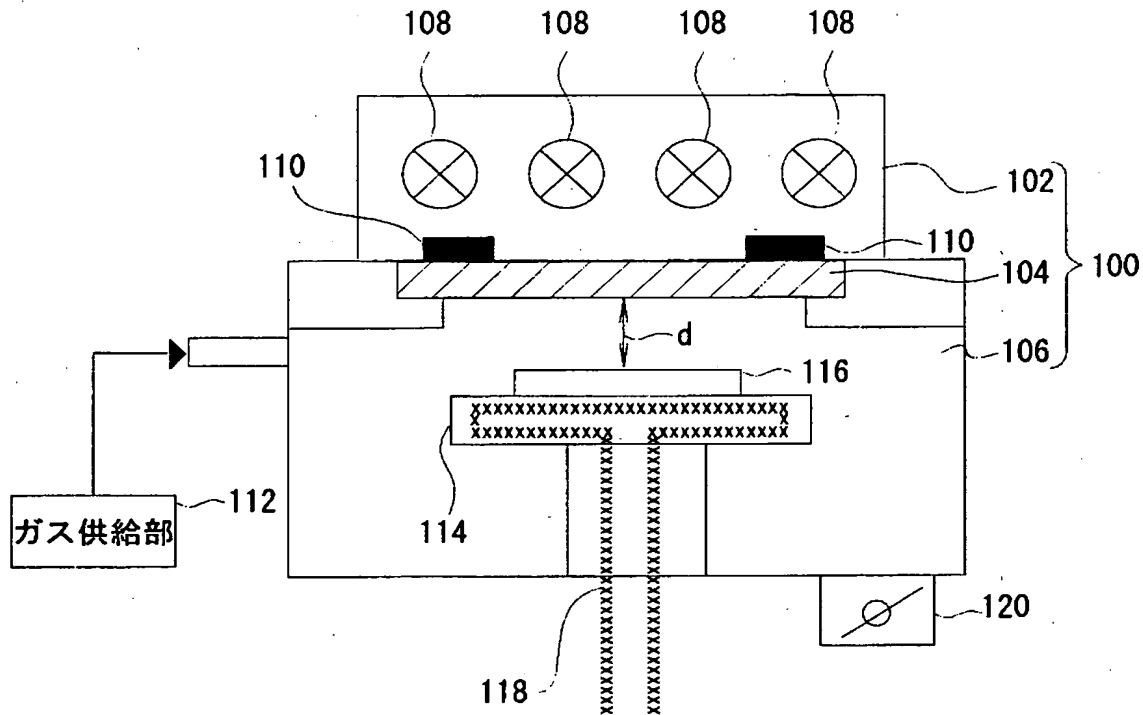
3 0 1 : 第 2 サンプルのアルミニウム配線パターン

4 0 1 : 第 1 スペクトル

4 0 3 : 第 2 スペクトル

【書類名】 図面

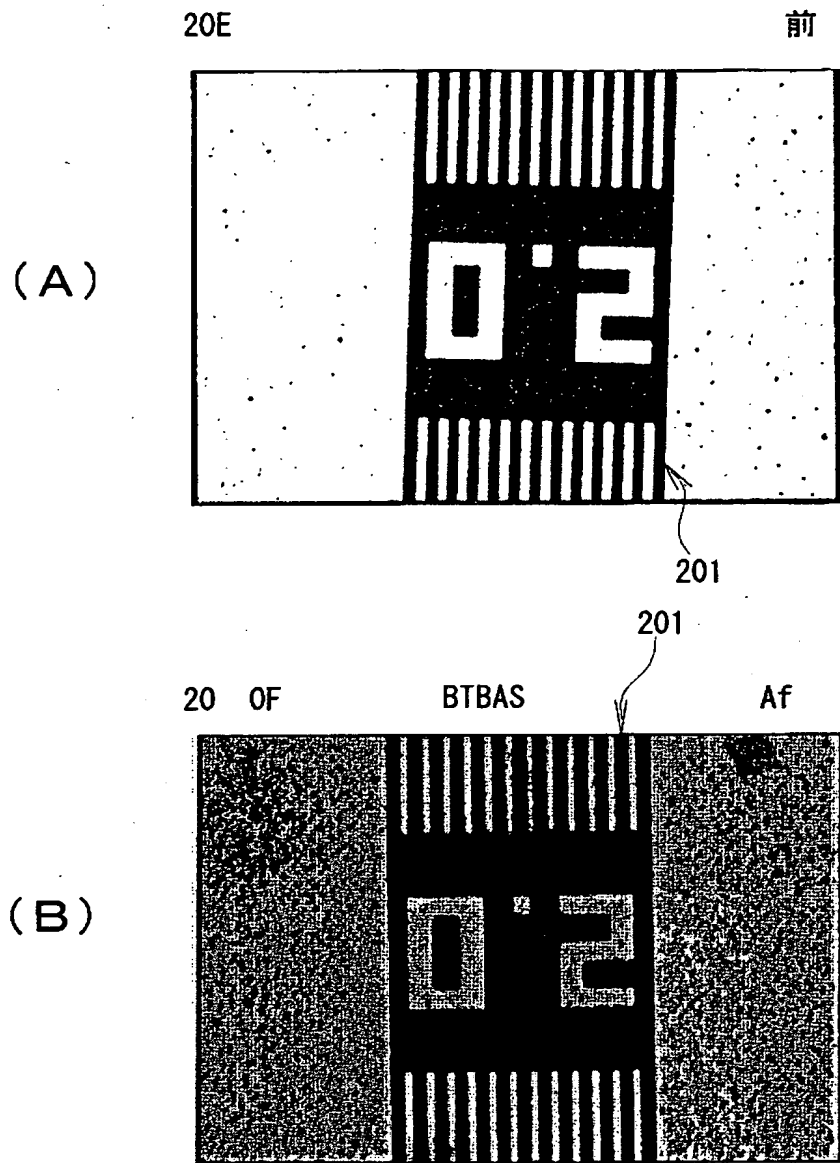
【図 1】



- |                 |               |
|-----------------|---------------|
| 100: 真空紫外光CVD装置 | 102: 真空紫外光発生部 |
| 104: 窓          | 106: 反応室      |
| 108: エキシマランプ    | 110: ヒータ      |
| 114: 支持台        | 116: 基板       |
| 118: 保温部 (チラー)  | 120: 排気部      |

真空紫外光CVD装置の構成例

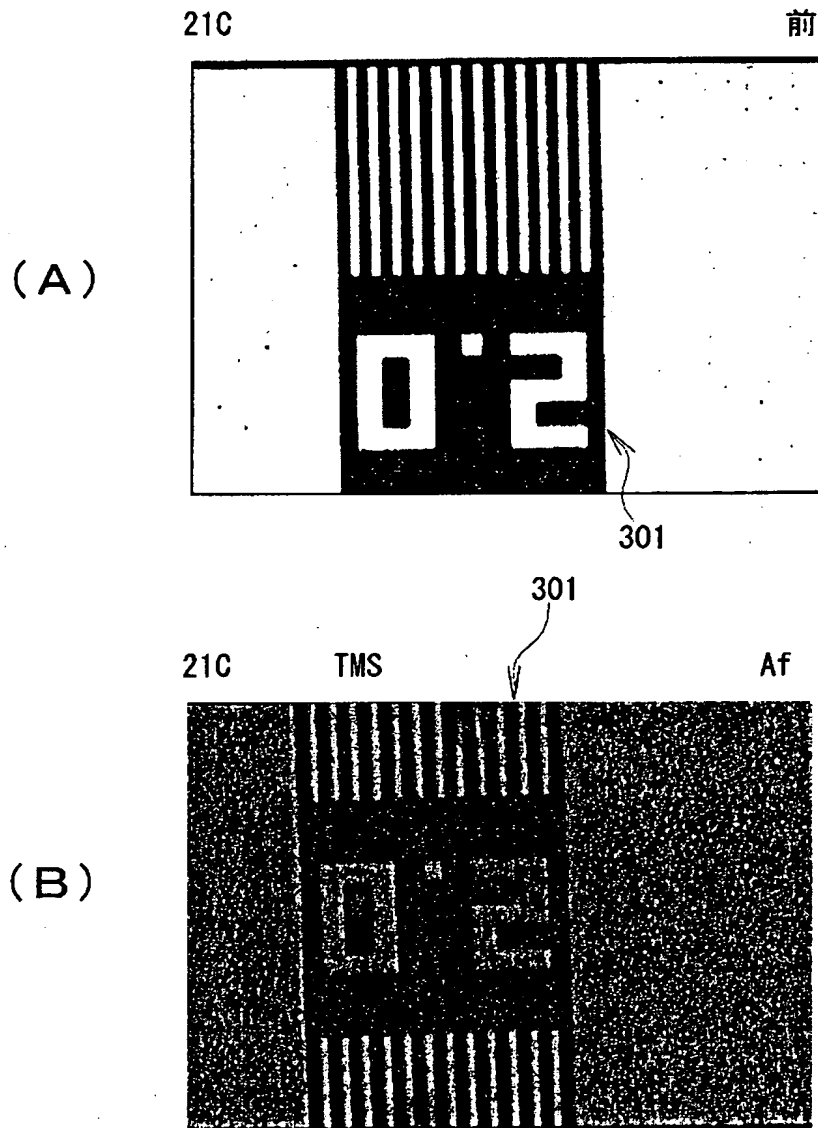
【図 2】



201: 第 1 サンプルのアルミニウム (Al) 配線パターン

第 1 サンプルの金属顕微鏡での測定結果を示す図

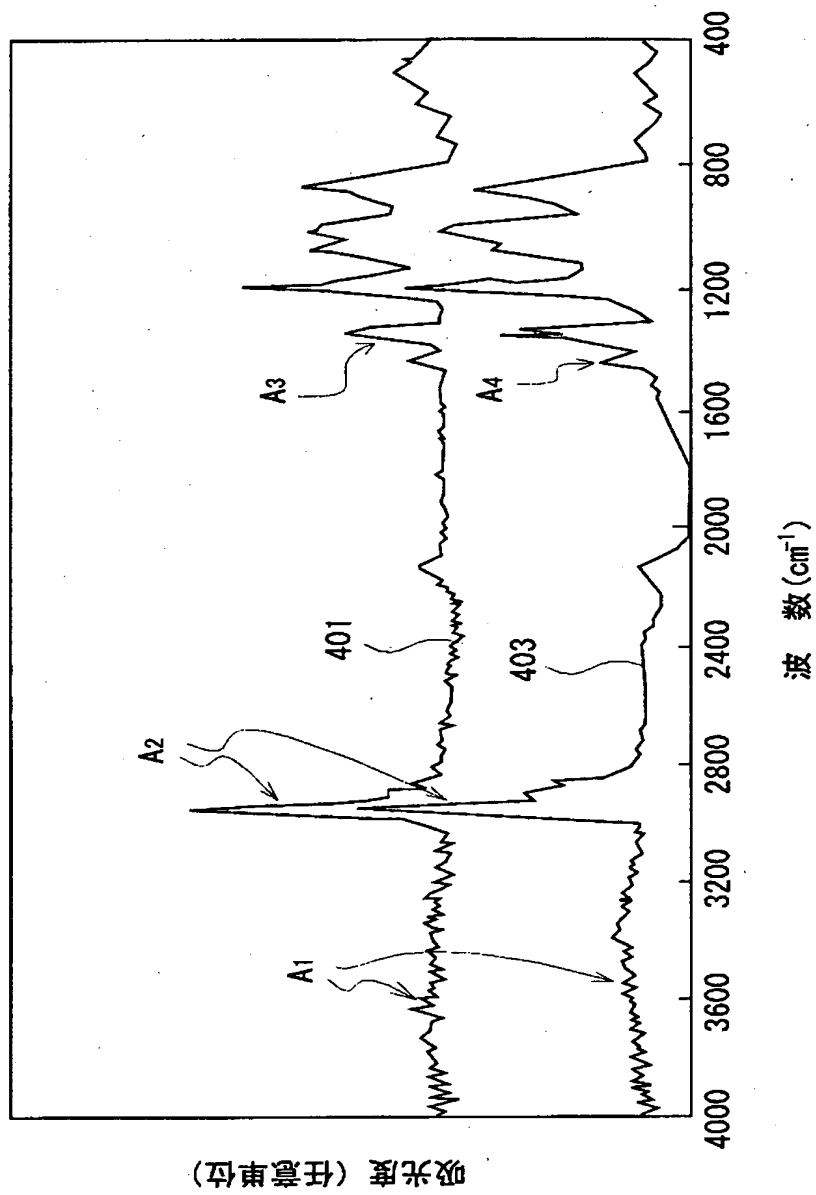
【図 3】



301: 第 2 サンプルのアルミニウム (Al) 配線パターン

第 2 サンプルの金属顕微鏡での測定結果を示す図

【図4】



401: 第1スペクトル 403: 第2スペクトル

保護膜の吸光度スペクトルを示す図

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プラズマCVD法によるダメージを素子に与えず、保護膜を低温で製造する。

【解決手段】 真空紫外光発生部102と、基板116を支持する支持台114が設けられた反応室106と、反応室106と真空紫外光発生部102とを隔てる窓104とを有する真空紫外光CVD装置100を用いて保護膜を製造するにあたり、支持台114に設けられた保温部118によって、基板116の温度を低温に保温しながら、反応室106内に、ガス供給部112から有機系材料ガスを供給するとともに、窓104を介して真空紫外光発生部102から真空紫外光を照射する。

【選択図】 図1



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-289860
受付番号	50201483227
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年10月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年10月 2日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000295]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号  
氏 名 沖電気工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390008855]

1. 変更年月日 1990年10月11日

[変更理由] 新規登録

住 所 宮崎県宮崎郡清武町大字木原727番地

氏 名 宮崎沖電気株式会社